

9 класс

Задача 1. Атомный сплав

Решение

1. Установить, что элемент **А** – свинец, **Pb**, можно исходя из факта, что металл должен давать малорастворимый йодид, окрашенный в ярко-желтый цвет (вариант с серебром не подходит, поскольку йодид серебра имеет желтую, но не яркую окраску, а также не удовлетворяет последующим превращениям и цветам оксидов). Тогда соединения **A₁-A₅** имеют следующие формулы:

A₁ – **Pb(NO₃)₂**, поскольку получается растворением сплава в азотной кислоте;

A₂ – **PbO₂**, имеет темно-коричневый цвет;

A₃ – **Pb₃O₄**, имеет оранжевый цвет;

A₄ – **PbO**, получается при разложении нитрата;

A₅ – **PbI₂**, ярко-желтого цвета, получается при взаимодействии нитрата с йодидом калия.

Исходя из условия задачи, элемент **Б** является соседом элемента **А** по Периодической системе. Под эту роль подходят таллий, олово и висмут, если брать только ближайших соседей (по горизонтали и по вертикали). Сделать выбор можно на основе отличия массовой доли йода: по условию задачи массовая доля йода в **A₅** меньше, чем в **B₂** в 1,17 раза. Массовая доля йода в йодиде свинца составляет 55,1%, значит, массовая доля йода в **B₂** должна быть 64,5%, что хорошо соответствует йодиду висмута(III) (йодид таллия(III) тоже близок к данному значению – 65,1, однако не подходит, поскольку таллию(III) некуда дальше окисляться). Таким образом, элемент **Б** – висмут, **Bi**, а соединения **B₁-B₆** имеют следующие формулы:

B₁ – **Bi(NO₃)₃**, поскольку получается растворением сплава в азотной кислоте;

B₂ – **BiI₃**, имеет темно-коричневый цвет;

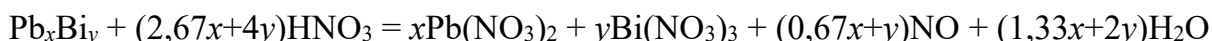
B₃ – **K[BiI₄]**, получается растворением в избытке йодида калия, а комплексный анион состоит из пяти атомов;

B₄ – **Bi₂O₃**, получается при разложении нитрата;

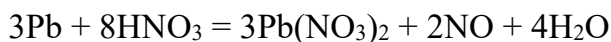
B₅ – **NaBiO₃**, может быть получен щелочным окислением нитрата или окислением оксида пероксидом натрия;

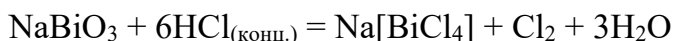
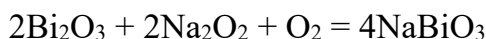
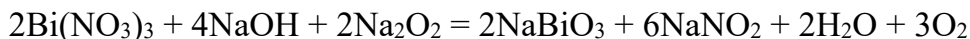
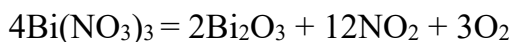
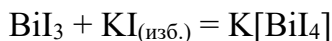
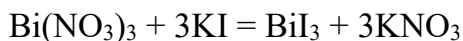
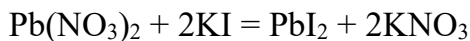
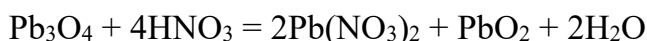
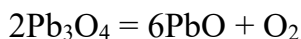
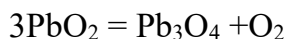
B₆ – **Na[BiCl₄]**, получается при взаимодействии висмутата с концентрированной соляной кислотой.

2. Уравнения реакций:



либо для растворения сплава можно написать два уравнения растворения компонентов по отдельности:





Система оценивания:

1. Правильно определенные элементы **А** и **Б**, а также вещества **А₁-А₅** и **Б₁-Б₆** по **1 баллу**. Всего **13 баллов**.

2. Растворение сплава в азотной кислоте (в виде одной реакции или двух отдельных реакций) – **1,5 балла**, реакции образования йодидов и растворения йодида висмута в йодиде калия по **0,5 балла**, остальные реакции – по **1 баллу**. Всего **12 баллов**.

Задача 2. Непростые соединения

Решение

1. Простые вещества **Х** и **У** обладают весьма специфичными физическими свойствами, поэтому их легко определить:

Х – белый фосфор – P_4 ;

У – бром – Br_2 .

Следовательно, вещества **А** – **С** – бромиды фосфора разного состава. При реакции фосфора с избытком брома образуется PBr_5 , который может обратимо разлагаться на PBr_3 и Br_2 . Анионы тяжелых галогенов (Br^- и I^-) склонны к образованию устойчивых комплексных трехатомных анионов при реакции с соответствующим галогеном (наиболее известный пример – KI_3). PBr_5 также может реагировать с бромом, образуя PBr_7 , состоящий из ионов $[\text{PBr}_4]^+$ и $[\text{Br}_3]^-$.

Молярная масса PBr_5 больше молярной массы PBr_3 в $\frac{30,97+5 \cdot 79,9}{30,97+3 \cdot 79,9} = 1,59$ раз.

Молярные массы указанных ионов относятся как $\frac{30,97+4 \cdot 79,9}{3 \cdot 79,9} = 1,46:1$.

А – PBr_7 или PBr_4Br_3 ;

В – PBr_5 ;

С – PBr_3 .

Белый фосфор реагирует с раствором KOH, образуя гипофосфит калия и фосфин, а бром образует бромид и бромат калия. Реакцию А с KOH можно рассматривать как реакцию PBr_5 с KOH и Br_2 с KOH по отдельности, поэтому образуются бромид, бромат и фосфат калия. PBr_5 с KOH дает фосфат и бромид калия, а PBr_3 – фосфит и бромид калия. Если внимательно посмотреть на приведенные в условии схемы, то становится понятно, что

D – KBr;

E – K_3PO_4 ;

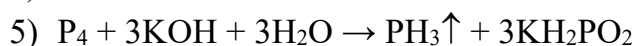
F – K_2HPO_3 ;

G – $KBrO_3$;

H – PH_3 ;

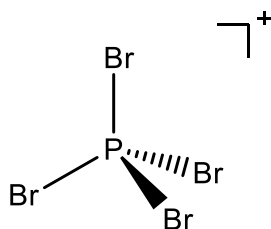
I – KH_2PO_2 .

Уравнения *реакций 1–5*:

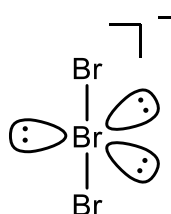


2. Для определения геометрии указанных частиц воспользуемся методом Гиллеспи. Метод дает следующие результаты:

Ионы, образующие PBr_4Br_3 :

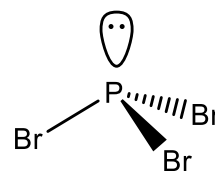


правильный
тетраэдр



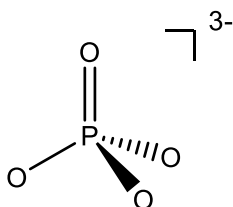
линия

Молекула PBr_3

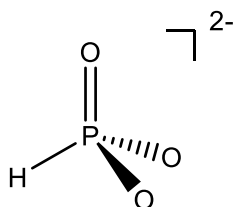


треугольная
пирамида

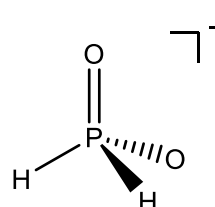
Анионы солей **E, F, I, G**:



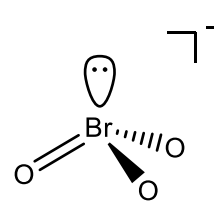
правильный
тетраэдр



неправильный
тетраэдр



неправильный
тетраэдр



треугольная
пирамида

3. Соединения **Q** и **W** помимо фосфора и брома содержат еще один элемент, определить который можно, исходя из данных значений массовых долей фосфора и брома в **Q** и **W**. Дополним таблицу, данную в условии:

	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{Br})$	$\omega(\text{третьего элемента})$
Q	13.89%	11.94%	74,17%
W	13.44%	17.34%	69,22%

Q состоит из двух катионов **R**, анионов **T** и **Y**. Запишем **Q** в виде **R₂TY**.

W запишем в виде **R₃UT₂Y₂**.

Известно, что **R** и **U** – аналоги $[\text{PBr}_4]^+$, следовательно **R** и **U** пятиатомные и содержат по одному атому фосфора. **T** может содержать фосфор (тогда его состав, вероятно, $[\text{PL}_6]^-$, где **L** – Br или третий элемент), либо не содержать (тогда его состав $[\text{BrL}_n]^-$ или $[\text{LBr}_n]^-$, где **L** – третий элемент, а $n = 2, 4, 6$).

Рассмотрим вариант, где **T** имеет состав $[\text{PL}_6]^-$. Тогда **Q** состоит из 18 атомов, 3 из которых – атомы фосфора. Запишем **Q** в виде $\text{P}_3\text{Br}_x\text{L}_y$.

$$3:x = \frac{13,89}{30,97} : \frac{11,94}{79,90} = 3:1 \Rightarrow x = 1$$

$$3 + x + y = 18 \Rightarrow y = 14$$

$$M(\text{Q}) = 3 \cdot 30,97 + 79,90 + 14M(\text{L}) = 172,81 + 14M(\text{L}) = \frac{3 \cdot 30,97}{0,1389}$$

$$= 668,90 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(\text{L}) = \frac{668,90 - 172,81}{14} = 35,44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

4. Тогда молярная масса третьего элемента (**L**) в точности соответствует молярной массе хлора. **Q** – $\text{P}_3\text{BrCl}_{14}$ или $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Br}$.

Предполагая, что третий элемент – хлор, рассчитаем состав **W** – $\text{P}_x\text{Br}_y\text{Cl}_z$.

$$x:y:z = \frac{13,44}{30,97} : \frac{17,34}{79,90} : \frac{69,22}{35,45} = 2:1:9$$

Учитывая, что в **W** 6 атомов фосфора, **W** – $\text{P}_6\text{Br}_3\text{Cl}_{27}$ или $[\text{PCl}_4]_3[\text{PBrCl}_3][\text{PCl}_6]_2\text{Br}_2$.

X	Y	Z	A	B	C	D
P_4	Br_2	Cl	$[\text{PBr}_4][\text{Br}_3]$	PBr_5	PBr_3	KBr
E	F	G	H	I	Q	W
K_3PO_4	K_2HPO_3	KBrO_3	PH_3	KH_2PO_2	$[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Br}$	$[\text{PCl}_4]_3[\text{PBrCl}_3][\text{PCl}_6]_2\text{Br}_2$

Система оценивания:

1. Вещество **A** – 1 балл. Вещества **B** – **I**, **X**, **Y** – по 0,5 балла. Уравнение *реакции 1* – 1,5 балла. Уравнения *реакций 2–5* – по 1 баллу, если реакция не уравнена, то за нее 0,25 баллов. Всего 11,5 баллов.

2. За каждую частицу **0,5 балла** за структуру + **0,5 балла** за указание геометрии. Всего **7 баллов**.

3. Определение элемента **Z** – **2,5 балла**.

4. Брутто-формулы **Q** и **W** – по **0,5 балла**. Запись **Q** и **W**, соответствующая их ионному строению – по **1,5 балла**. Всего **4 балла**.

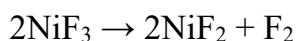
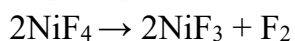
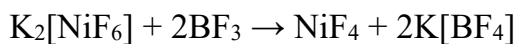
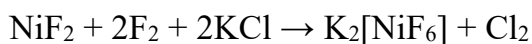
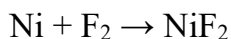
Если брутто-формула не записана, но верно записана формула, отражающая ионное строение – **полный балл**.

Задача 3. Металл дурееет от этого газа

Решение

1. Начать решение задачи следует с определения веществ **A** и **X₁**. **A** – активный и опасный газ, поэтому, видимо, это галоген (фтор или хлор). Предположив, что массовая доля элемента в **X₁** – это массовая доля галогена, можно начать перебор соединений. Для формулы **MF_n** при $n = 2$ $M = 58,69$ г/моль, что соответствует Ni. Действительно, металлический никель – одно из немногих веществ, пассивирующееся фтором при нормальных условиях, поэтому **M** – Ni, **A** – F₂, **X₁** – NiF₂. **X₂** – комплексное соединение с октаэдрическим анионом и высшей степенью окисления никеля – K₂[NiF₆]; тогда **X₃** – NiF₄. NiF₄ разлагается с образованием NiF₂, а на промежуточной стадии можно выделить NiF₃ (**X₄**).

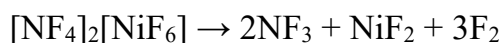
2. Уравнения *реакций 1-5*:



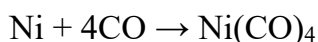
3. Вещество **X₆** содержит [NiF₆]²⁻ в качестве аниона, а также разлагается на смесь газов, содержащую фтор. Рассчитаем молярную массу смеси газов при температуре –60°C:

$$PM = \rho RT, M = \rho RT/P = 1760 \cdot 8,314 \cdot 213,15 / (0,6 \cdot 101325) = 51,3 \text{ г/моль}$$

Теперь определим мольную долю фтора в смеси, учитывая, что изменение объема приведено для разных температур. Температуры равны, соответственно, 213,15 К и 133,15 К. Температура меняется в 1,6 раз, значит, общий объем смеси больше объема фтора в $2,669/1,6 = 1,667$ раз. Следовательно, фтор составляет 3/5 от объема газовой смеси. Записав уравнения для молярной массы смеси газов: $m \cdot 2/5 + 38 \cdot 3/5 = 51,3$, можем понять, что масса второго компонента смеси – 71 г/моль. При этом газ с такой массой должен образовываться из тетраэдрического катиона вещества **X₆**, поэтому это не хлор. Другой газ с массой 71 – NF₃, как раз подходит. Тогда вещество **X₆** – [NF₄]₂[NiF₆], гексафтороникелат(IV) тетрафтороаммония. Реакция его разложения:



4. Очевидно, что газ **B** (молярная масса – 28), реагирующий с никелем при нагревании – CO. В реакции с никелем при повышенной температуре из 4*n* молей газообразного CO образуется *n* молей карбонила Ni(CO)₄ (**Y**₁), что приводит к понижению давления в 4 раза:



Считая, что реакция протекла количественно, найдем:

$$n(\text{CO}):n(\text{Ni}) = p \cdot V / RT = p \cdot \pi r^2 \cdot h / RT = 0,4 \cdot 101325 \cdot \pi \cdot 0,15^2 \cdot 0,45 / R \cdot 298,15 = 0,52 \text{ моль.}$$

Тогда $n(\text{Ni}) = n(\text{CO})/4 = 0,13$ моль. Отсюда найдем массу: $m(\text{Ni}) = 0,13 \cdot 58,69 = 7,63$ г.

5. Определим состав **Y**₂²⁻: кластер из атомов никеля имеет форму тригональной бипирамиды, значит, общая формула **Y**₂²⁻ – Ni₅(CO)_{*n*}²⁻. На две аксиальные вершины приходится по 3 лиганда, на три экваториальные – по одному; экваториальный фрагмент также содержит 3 дополнительные молекулы CO (по одной над каждым ребром треугольника Ni₃). Итого, формула **Y**₂²⁻ – Ni₅(CO)₁₂²⁻ (рис. 1а). Формула же экваториального фрагмента – Ni₃(CO)₆.

Т.к. **Y**₃²⁻ состоит из двух таких экваториальных фрагментов, то его формула – Ni₆(CO)₁₂²⁻ (рис. 1б). Аналогично **Y**₄²⁻ – Ni₉(CO)₁₈²⁻ (рис. 1в).

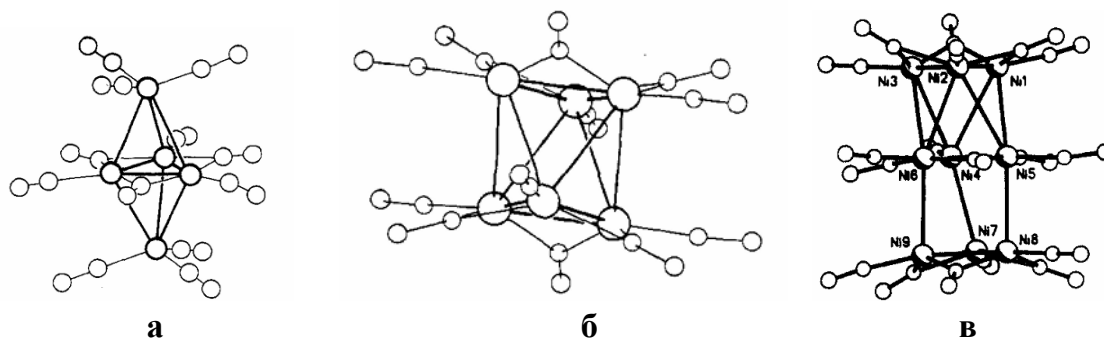
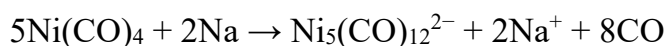


Рисунок 1. Структуры Ni₅(CO)₁₂²⁻ (а), Ni₆(CO)₁₂²⁻ (б) и Ni₉(CO)₁₈²⁻ (в).

6. Уравнение *реакции* 7:



Система оценивания:

1. Металл **M** (Ni) и формулы веществ **A**, **X**₁–**X**₄ (F₂, NiF₂, K₂[NiF₆], NiF₄, NiF₃) – по 1 баллу. Всего 6 баллов.

2. Уравнения *реакций* 1–5 – по 0,5 балла. Всего 2,5 балла.

3. Формула соли **X**₆, [NF₄]₂[NiF₆] – 1 балл, название – 1 балл, уравнение реакции разложения – 0,5 балла. Всего 2,5 балла.

4. Газ **B** (CO) и вещество **Y**₁ (Ni(CO)₄) – по 1 баллу; уравнение *реакции* 6 – 0,5 балла, расчет изменения массы – 2 балла. Всего 4,5 балла.

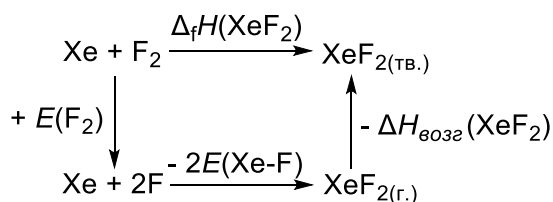
5. Формулы анионов **Y**₂²⁻–**Y**₄²⁻ (Ni₅(CO)₁₂²⁻, Ni₆(CO)₁₂²⁻, Ni₉(CO)₁₈²⁻) – по 1 баллу; структуры анионов **Y**₂²⁻–**Y**₄²⁻ – по 2 балла. Всего 9 баллов.

6. Уравнение *реакции* 7 – 0,5 балла.

Задача 4. Благородные донны!

Решение

1. Из термохимического цикла:



следует, что:

$$\Delta_f H(\text{XeF}_2) = E(\text{F}_2) - 2E(\text{Xe-F}) - \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2)$$

$$E(\text{Xe-F}) = 0.5 \cdot (E(\text{F}_2) - \Delta_f H(\text{XeF}_2) - \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2)) = \mathbf{106.75 \text{ кДж/моль.}}$$

2. Для KrF_2 составляется аналогичный цикл без стадии возгонки, поскольку разыскивается его энтальпия образования в газовой фазе:

$$\Delta_f H(\text{KrF}_2) = E(\text{F}_2) - 2E(\text{Kr-F}) = \mathbf{67 \text{ кДж/моль.}}$$

3. Реакция $\text{XeF}_{2(\text{тв.})} + \text{BF}_{3(\text{г.})} \rightarrow [\text{XeF}]^+[\text{BF}_4]^-_{(\text{тв.})}$ получается суммированием реакций (5) – (4) + (3) + (2) – (6) и реакции атомизации $\text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{F}$ (энтальпия которой равна сумме энтальпий возгонки и 2 энергий связи). В этом можно убедиться непосредственным суммированием термохимических уравнений. Получаем в результате:

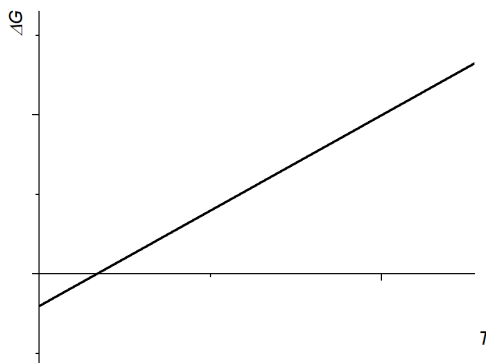
$$\Delta_r H = \Delta H_5 - \Delta H_4 + \Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_6 + \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2) + 2 E(\text{Xe-F}) = \mathbf{-1 \text{ кДж/моль.}}$$

4. Реакция $\text{XeF}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{XeF}^+_{(\text{г.})} + e^-$ получается суммированием: –(1) + атомизация $\text{XeF}_{2(\text{г.})} + (5) - (4)$:

$$I(\text{XeF}) = -\Delta H_1 + 2E(\text{Xe-F}) + \Delta H_5 - \Delta H_4 = \mathbf{1008.4 \text{ кДж/моль.}}$$

5. По принципу Ле-Шателье, поскольку в данной реакции присутствуют газы только в левой части уравнения реакции, при увеличении давления равновесие сдвигается вправо (в сторону продуктов).

6. В реакции число молекул газов уменьшается, поэтому $\Delta_r S < 0$. Поэтому энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ – возрастающая линейная зависимость, пересекающая вертикальную ось в точке -1 кДж/моль (энтальпия реакции).



Видно, что энергия Гиббса при больших температурах положительна, а значит, реакцию стоит проводить при низких температурах.

Система оценивания:

1. Выражение или верный термохимический цикл – **2 балла**, верное значение – **2 балла**. Всего **4 балла**.
2. Выражение или верный термохимический цикл – **2 балла**, верное значение – **2 балла**. Всего **4 балла**.
3. Выражение – **3 балла**, значение – **2 балла**. Всего **5 баллов**.
4. Выражение – **3 балла**, значение – **2 балла**. Всего **5 баллов**.
5. Ответ с объяснением – **2 балла**, без объяснения – **1 балл**. Всего **2 балла**.
6. Знак энтропии с объяснением – **2 балла** (без объяснения – **1 балл**). Качественный вид графика: начало из отрицательной области – **1 балл**, возрастание и линейность – **1 балл**. Верный выбор температур – **1 балл**. Всего **5 баллов**.